

**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM**  
Internationales Büro

**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : <b>C13F</b>		<b>A2</b>	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/24623</b>
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 20. Mai 1999 (20.05.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/06841 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Oktober 1998 (28.10.98) (30) Prioritätsdaten: 197 48 494.8      3. November 1997 (03.11.97)      DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SÜD-CHEMIE AG [DE/DE]; Lenbachplatz 6, D-80333 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MARTINEZ REYES, Carlos [MX/MX]; Privada 5 A Sur 5936, Villa Encantada, Puebla, Puebla 72440 (MX). ORTIZ NIEMBRO, José Antonio [MX/MX]; Calzada San Ignacio Sur No. 13, Arboledas de San Ignacio, Puebla, Puebla 72590 (MX). CHACÓN RODRIGUEZ, Raúl [MX/MX]; Rio Usumacinta 6122, Col. San Manuel, Puebla, Puebla 72500 (MX). (74) Anwälte: SPLANEMANN, Rainer usw.; Tal 13, D-80331 München (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BA, BB, BG, BR, CA, CN, CU, CZ, EE, GE, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KP, KR, LC, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, SD, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).  Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu          veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(54) Title: METHOD FOR PURIFYING THE RAW JUICE RESULTING FROM SUGAR REFINING (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG DES BEI DER ZUCKERRAFFINATION ANFALLENDEN ROHSAFTES (57) Abstract <p>The invention relates to a method for purifying the raw juice resulting from sugar refining, whereby said juice is treated with calcium hydroxide. The invention is characterised in that the raw juice is treated with a mixture of calcium hydroxide and a clay mineral selected from the smectite and kaolin groups, whereby the proportion of calcium hydroxide in the mixture is less than 80 wt. % and the clay mineral, residual calcium hydroxide and poorly soluble calcium salts thus formed are separated from the purified thin juice.</p> (57) Zusammenfassung <p>Beschrieben wird ein Verfahren zur Reinigung des bei der Zuckerraffination anfallenden Rohsaftes durch Behandlung des Rohsaftes mit Calciumhydroxid, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man den Rohsaft mit einer Mischung aus Calciumhydroxid und einem Tonmineral, ausgewählt aus der Gruppe der Smektite und Kaoline, behandelt, wobei der Anteil des Calciumhydroxids in der Mischung weniger als etwa 70 Gew.-% beträgt, und das Tonmineral zusammen mit dem restlichen Calciumhydroxid und den gebildeten schwerlöslichen Calciumsalzen von dem gereinigten Dünnsaft abtrennt.</p>			

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## Verfahren zur Reinigung des bei der Zuckerraffination anfallenden Rohsaftes

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung des bei der Zuckerraffination anfallenden Rohsaftes.

Zucker wird industriell hauptsächlich aus dem Zuckerrohr und der Zuckerrübe hergestellt. Die physikalische Zusammensetzung der aus diesen Pflanzen hergestellten Rohzuckerlösungen unterscheidet sich nur geringfügig, so daß sich die Raffination der daraus hergestellten Zuckerlösungen ähnelt.

Prinzipiell untergliedert sich der Zuckerraffinationsprozeß in folgende Teilschritte:

1. Rohsaftgewinnung: Im Falle der Zuckerrübe werden die Früchte gewaschen, zerkleinert und mit geringen Mengen Wasser bei erhöhter Temperatur extrahiert. Der Rohsaft wird dann durch Abpressen gewonnen. Im Falle des Zuckerrohrs wird in der Regel

das unlösliche organische Material durch Auspressen und Extraktion mit heißem Wasser von seinen Zuckerstoffen befreit.

2. Saftreinigung: Der Rohsaft hat ein mehr oder weniger grauschwarzes opaleszierendes Aussehen und wird durch die sogenannte Saftreinigung von seinen Nichtzuckerstoffen befreit. Durch die Reinigung wird das Verhältnis von Saccharose zur Gesamttrockenmasse erhöht. Mit steigendem Anteil an Saccharose in der Zuckerlösung steigt die Menge an kristallin auszubringendem Zucker.

3. Aufkonzentration der Zuckerlösung: Der aus der Saftreinigung erhaltene Dünnsaft wird in einem mehrstufigen Prozeß von etwa 15% auf etwa 65% aufkonzentriert. Hierbei erhält man den sogenannten Dicksaft.

4. Gewinnung des Zuckers aus dem Dicksaft: In einem mehrstufigen Prozeß wird fester Zucker durch Kristallisation und Abtrennen des Muttersirups (Melasse) gewonnen.

Die Ausbeute an Zucker wird maßgeblich von der zweiten Prozeßstufe, der Saftreinigung, bestimmt. Der aus den Pflanzen durch Extraktion bzw. durch mechanisches Pressen gewonnene Rohsaft enthält neben dem gewünschten Zucker (Saccharose) andere Bestandteile, die während der Zuckerraffination entfernt werden müssen. Diese sogenannten Nichtzuckerstoffe (NZ-Stoffe) umfassen sowohl organische Verbindungen, z.B. Invertzucker, Raffinosen und Ketosen, organische Säuren, Eiweißstoffe, Polypeptide, Aminosäuren, Enzyme usw., als auch anorganische Verbindungen, z.B. Salze des Kaliums, Natriums, Calciums und Magnesiums, mit den Anionen Chlorid, Phosphat, Sulfat und Nitrat. Durch einen Überschuß an Anionen reagiert der Rohsaft sauer. Der niedrige pH-Wert fördert die Hydrolyse der Saccharose, was mit einer Reduktion der Ausbeute an Zucker verknüpft ist.

Üblicherweise wird der Rohsaft mit Calciumhydroxid (Kalkmilch)

versetzt, um den pH-Wert auf 10,8 bis 11,9 (Rübenzucker) bzw. 7,0 bis 8,5 (Rohrzucker) anzuheben. Hierbei werden bereits kolloidal vorliegende NZ-Stoffe durch Brechen der Kolloide gefällt. Vorhandene Anionen von anorganischen und organischen Säuren werden durch Bildung von schwerlöslichen Ca-Salzen gebunden. Oftmals werden noch zusätzlich organische Polymere zugegeben, die als Flockungsmittel wirken sollen.

Nach bzw. gleichzeitig mit der Kalkbehandlung wird durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  oder  $\text{SO}_2$  in den Rohsaft das überschüssige Calciumhydroxid durch Bildung von schwerlöslichem  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{CaSO}_3$  gefällt. Diese Behandlung wird als Carbonation bzw. Sulfitation bezeichnet. Die hierbei gebildeten Niederschläge dienen gleichzeitig als Kristallisationskeime bzw. Adsorptionsflächen für andere Fällungsprodukte. Das für diese Stufe benötigte Kohlendioxid bzw. Schwefeldioxid wird in angelegierten Anlagen durch Brennen von  $\text{CaCO}_3$  (Kalkbrennen) bzw. durch Verbrennen von Schwefel hergestellt. Durch dabei gebildete Abgase, sowie durch das Freisetzen von nicht adsorbierten Gasen während der Zuckersaftbehandlung ist das Verfahren als umweltschädlich einzustufen.

Der bei der Carbonisation bzw. Sulfitation anfallende Schlamm muß filtriert, gewaschen und entwässert werden, da er beträchtliche Mengen Zuckerlösung bindet. Der Filterkuchen wird in der Regel als Düngekalk verwendet. Um den Düngekalk problemlos einzusetzen, muß die Feuchtigkeit soweit reduziert werden, bis eine gute Streufähigkeit vorliegt.

Der Dünnsaft wird anschließend durch Verdampfung des Wassers aufkonzentriert, wobei eine Braunfärbung des dabei erhaltenen Dicksaftes durch Karamelisierungen und anderen Reaktionen resultieren kann. Aus dem Dicksaft wird durch Kristallisationsprozesse fester Zucker gewonnen. Ein geringer Anteil des Dicksaftes läßt sich jedoch nicht kristallisieren und findet als niederwertiger Flüssigzucker Verwendung.



Aus der Literaturstelle "Vest. Akad. Kaz. SSR" (1970), 26 (3), 54-6 (73:46914 CA) ist bekannt, carbonisierten Zuckerlösungen Bentonite zuzusetzen, um Stickstoffverbindungen zu entfernen. Ein Hinweis, daß die Carbonation entfallen kann, oder daß die Zuckerlösungen entfärbt werden und die Zuckerausbeute steigt, findet sich nicht.

In "Appl. Clay Sci." 11 (1996) 55 ist die Entfärbung von Zuckerlösungen mit Bentoniten, Sepiolith und Diatomenerde beschrieben. Die gleichzeitige Behandlung mit Calciumhydroxid ist nicht beschrieben.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verbessertes Verfahren zur Reinigung des bei Zuckerraffination anfallenden Rohsaftes zu entwickeln, das mit geringem technischen Aufwand in bestehenden Anlagen betrieben werden kann und bei dem der Anteil des zugesetzten Calciumhydroxids niedrig gehalten werden kann, so daß eine Carbonation oder Sulfitation reduziert bzw. sogar vollständig vermieden und die Ausbeute an kristallinem Zucker erhöht werden kann.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Reinigung des bei der Zuckerraffination anfallenden Rohsaftes durch Behandlung des Rohsaftes mit Calciumhydroxid; das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Rohsaft mit einer Mischung aus Calciumhydroxid und einem Tonmineral, ausgewählt aus der Smektit- und Kaolin-Gruppe behandelt, wobei der Anteil des Calciumhydroxids weniger als etwa 70 Gew.% beträgt, und das Tonmineral zusammen mit dem restlichen Calciumhydroxid und den gebildeten schwerlöslichen Calciumsalzen von dem gereinigten Dünnsaft abtrennt.

Vorzugsweise beträgt der Anteil des Calciumhydroxids in der Mischung etwa 10 bis 60 Gew.%.

Vorzugsweise wird zunächst das Tonmineral dem Rohsaft zuge-

setzt, worauf das Calciumhydroxid zugesetzt wird. Das Tonmineral kann aber auch gleichzeitig mit oder nach der Calciumhydroxid-Zugabe oder als Tonmineral/Calciumhydroxid-Mischung dem Rohsaft zugesetzt werden.

Die smektitischen bzw. kaolinischen Tonminerale haben die Eigenschaft, durch ihre Ionenaustauschfähigkeit und ihre große Oberfläche kolloidbrechend, adsorptiv und ionenaustauschend zu wirken. Man nimmt an, ohne sich auf eine Theorie zu beschränken, daß diese Tonminerale die vorhandenen Kolloide brechen und gleichzeitig als Adsorptionsmittel für die dabei freigesetzten Verbindungen wirken. Sie erfüllen also die Funktion des bei der bekannten Carbonation bzw. Sulfitation gebildeten Calciumcarbonats bzw. Calciumsulfits. Ferner binden sie überschüssiges Calciumhydroxid bzw. die gebildeten schwerlöslichen Calciumsalze. Die Menge des eingesetzten Calciumhydroxids kann herabgesetzt werden, wodurch eine Carbonation oder Sulfitation reduziert bzw. sogar vollständig vermieden werden kann.

Vorzugsweise verwendet man ein Tonmineral mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens etwa  $30 \text{ m}^2/\text{g}$ , insbesondere von etwa 50 bis  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  und einer Kationenumtauschfähigkeit von mindestens etwa  $20 \text{ mVal}/100\text{g}$ , vorzugsweise von etwa 30 bis  $100 \text{ mVal}/100\text{g}$ .

Zusätzlich werden die im Rohsaft vorhandenen Alkaliionen wegen der Ionenumtauschfähigkeit der genannten Tonminerale durch Erdalkaliionen ersetzt, was zur Steigerung der Kristallisationsausbeute beiträgt. Werden in nachgeschalteten Prozessen Ionenaustauscher verwendet, führt die Entfernung der Alkaliionen zu einer längeren Standzeit der Ionenaustauscher.

Infolge der Anwesenheit der genannten Tonminerale bildet sich weiterhin ein leicht filtrierbarer und entwässerbarer Schlamm, der restliches Calciumhydroxid (an das Tonmineral gebunden) sowie schwerlösliche Calciumsalze enthält und der als Dünger

eingesetzt werden kann. Das Tonmineral hat bei der Fällung die Funktion eines Filterhilfsmittels und bei der Ausbringung als Dünger die Funktion eines Vergleichmäßigungsmittels, das eine gleichmäßige und stetige Freisetzung der Düngewirkstoffe im Boden fördert.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Dünnsäfte haben eine helle Farbe, und auch bei der anschließenden Dicksafterzeugung wird ein helleres Produkt erhalten. Der kristallin gewonnene Zucker ist ebenfalls von hellerer Farbe. Die Gesamtausbeute an Kristallzucker steigt.

Vorzugsweise verwendet man Bentonit, insbesondere Calciumbentonit und/oder säureaktivierten Bentonit als smektitisches Tonmineral und/oder Halloysit. Der Halloysit gehört zu den kaolinartigen Tonmineralen und hat die Formel  $\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ .

Andere geeignete smektitische Tonminerale sind Hectorit, Nontronit, Vermiculit und Illit.

Die Erfindung ist durch die nachstehenden Beispiele erläutert.

Nach allen Beispielen wird ein unbehandelter, filtrierter Rohrzucker-Rohsaft aus einer mittelamerikanischen Zucker raffinerie mit den genannten Tonmineralen und mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  bei einer Temperatur von  $30^\circ\text{C}$  behandelt. Zum Vergleich wurde auch eine großtechnisch raffinierte Zuckerlösung analysiert (siehe Vergleichsbeispiel).

Die verwendeten Adsorbentien auf der Basis von natürlichen smektitischen Tonmineralen wurden nach üblichen Verfahren gereinigt, d.h. die Begleitminerale (Quarz, Feldspat) wurden durch eine Hydrozyklon- oder Dekanter-Behandlung entfernt. Die gereinigten Adsorbentien wurden getrocknet und gemahlen. Säureaktivierte Smektite wurden nach üblichen Verfahren, z.B.



durch Säurebehandlung von Rohsmektiten mit anschließender Trocknung und Mahlung, oder durch Säureaktivierung von Rohsmektiten in wäßrigen Suspensionen mit daran anschließender Filtration, Waschung, Trocknung und Mahlung hergestellt. Der Halloysit wurde in ähnlicher Weise aufbereitet. Die verwendeten Produkte haben einen Wassergehalt von etwa 8 bis 12 Gew.% und einen Trockensiebrückstand auf einem 63µm-Sieb von etwa 20 bis 30 Gew.%. Die spezifische Oberfläche lag im allgemeinen zwischen etwa 50 und 200 m<sup>2</sup>/g, die Ionenumtauschfähigkeit im allgemeinen zwischen etwa 30 und 100 mVal/100g.

Die spezifische Oberfläche wurde nach der BET-Methode (Einpunktmethode mit Stickstoff gemäß DIN 66 131) ermittelt.

Die Ionenumtauschfähigkeit wurde wie folgt ermittelt:

Das getrocknete Tonmineral wurde mit einem großem Überschuß an wäßriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung eine Stunde unter Rückfluß zur Reaktion gebracht. Nach einer Standzeit von 16 Stunden bei Raumtemperatur wurde filtriert, der Filterkuchen wurde gewaschen, getrocknet und gemahlen, und der NH<sub>4</sub>-Gehalt im Tonmineral wurde nach Kjeldahl bestimmt.

### Beispiel 1

#### Neutralisation und nachgeschaltete Entfärbung

Rohsaft mit einem pH-Wert von 5,2 und einem Saccharosegehalt von etwa 12 Gew.% wurde mit einer Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung (3°Be) bis zu einem pH-Wert von 8,0 neutralisiert. Anschließend wurde die Mischung mit verschiedenen Mengen an säureaktiviertem Bentonit, der durch Belegen eines Ca-Bentonits (spez. Oberfläche

130 m<sup>2</sup>/g) mit 3 Gew.% konz. Schwefelsäure hergestellt worden war (SAS-1), und mit verschiedenen Mengen Ca-Bentonit (S-1), versetzt. Die spezifischen Oberflächen waren wie folgt: SAS-1:130 m<sup>2</sup>/g; S-1:45 m<sup>2</sup>/g. Die Kationenumtauschfähigkeiten waren wie folgt: SAS-1:68 mVal/100g; S-1:70 mVal/100g.

Es wurden der nach der Filtration resultierende pH-Wert, sowie der Transmissionsgrad (Transmittanz) bei 550nm (Dicke der Meßzelle 1 cm) bestimmt. Außerdem wurde die Gardner-Zahl bestimmt. Die Gardner-Zahl wird spektroskopisch mittels Vergleichslösungen ermittelt (ASTM Methode D1544, 10mm-Meßzelle). Helle Lösungen besitzen eine niedrige Gardner-Zahl und eine hohe Transmittanz. Mit Ad/Ca(OH)<sub>2</sub> ist das Gewichtsverhältnis zwischen Adsorbens und Ca(OH)<sub>2</sub> bezeichnet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I angegeben.

Tabelle I

	Gardner	Transmittanz (%)	pH-Wert	Ad/Ca(OH) <sub>2</sub>
Rohzuckerlösung unbehandelt				
filtriert	nicht bestimmbar	0	5,2	--
Zuckerlösung aus				
Raffinerie	8,2	5,4	7,2	--
SAS-1, 1%	7,3	14,6	7,7	6,3
SAS-1, 2%	6,9	21,9	7,4	18,8
SAS-1, 3%	4,7	54,6	5,9	31,3
S-1, 1%	8,2	10,9	8,0	6,3
S-1, 2%	7,8	12,4	7,6	18,8
S-1, 3%	7,6	15,3	7,6	31,3

Beispiel 2Gleichzeitige Neutralisation und Entfärbung

Die Rohzuckerlösung von Beispiel 1 wurde durch Einbringen von 2 Gew.% einer Mischung aus  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und eines säureaktivierten Bentonits, der durch Slurryaktivierung des Ca-Bentonits (S-1) von Beispiel 1 mit 35Gew.% Schwefelsäure hergestellt worden war (SAS-2), behandelt (spezifische Oberfläche  $220 \text{ m}^2/\text{g}$ ; Kationenumtauschfähigkeit  $35 \text{ mVal}/100\text{g}$ ). Nach der Filtration wurde die Zuckerlösung analysiert.

Die Ergebnisse sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II

	Gardner	Transmittanz (%)	pH-Wert	Ad/ $\text{Ca}(\text{OH})_2$
Rohzuckerlösung unbehandelt, filtriert	nicht bestimmbar	0	5,2	--
Zuckerlösung aus Raffinerie	8,2	5,4	7,2	--
SAS-2, 99%, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 1%	5,6	34,0	5,6	99
SAS-2, 97%, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 3%	5,9	30,2	6,0	33
SAS-2, 95%, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 5%	7,9	10,6	7,3	19

Beispiel 3Gleichzeitige Neutralisation und Entfärbung

Die Rohzuckerlösung von Beispiel 1 wurde mit verschiedenen Konzentrationen einer Mischung aus 95 Gew.% SAS-1 und 5 Gew.%  $\text{Ca(OH)}_2$  behandelt. (Gewichtsverhältnis Ad/ $\text{Ca(OH)}_2$  = 19).

Die Analyse der Produkte nach der Filtration ist in Tabelle III angegeben.

Tabelle III

	Gardner	Transmittanz (%)	pH-Wert
Rohzuckerlösung unbehandelt, filtriert	nicht bestimmbar	0	5,2
Zuckerlösung aus Raffinerie	8,2	5,4	7,2
1% SAS-1/ $\text{Ca(OH)}_2$	5,4	33,3	5,9
3% SAS-1/ $\text{Ca(OH)}_2$	6,6	25,6	7,3
5% SAS-1/ $\text{Ca(OH)}_2$	6,9	23,3	7,8

Beispiel 4Entfärbung mit nachgeschalteter Neutralisation

Die Rohzuckerlösung von Beispiel 1 wurde mit verschiedenen Mengen SAS-1 bzw. mit einem calciumhaltigen Halloysit (S-2) vermischt und anschließend mit der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Lösung (3°Be) auf pH = 7 neutralisiert. Der Halloysit hatte eine spezifische

Oberfläche von 153 m<sup>2</sup>/g und eine Kationenumtauschfähigkeit von 58 mVal/100g.

Die Ergebnisse sind in Tabelle IV angegeben.

Tabelle IV

	Gardner	Transmittanz (%)	pH-Wert	Ad/ Ca(OH) <sub>2</sub>
Rohzuckerlösung unbehandelt, filtriert	nicht bestimmbar	0	5,2	--
Zuckerlösung aus Raffinerie	8,2	5,4	7,2	--
SAS-1, 0,6%	7,2	12,5	7,1	6,0
SAS-1, 0,8%	7,0	13,7	7,0	6,7
SAS-1, 1,2%	6,8	16,7	7,1	8,0
S-2, 0,6%	8,1	10,0	7,1	7,5
S-2, 0,8%	7,9	10,4	7,0	8,9
S-2, 1,2%	6,7	18,2	7,1	10,9

Beispiel 5

Entfärbung mit nachgeschalteter Neutralisation

Eine frische Rohzuckerlösung (Saccharosegehalt 12 Gew.%) wurde nach der Filtration mit verschiedenen Mengen an calciumhaltigem Halloysit (S-2) versetzt und anschließend mit Ca(OH)<sub>2</sub>-Lösung (7°Be) auf pH = 7,0 neutralisiert. Nach 30 min wurde erneut filtriert, und das Filtrat wurde spektrometrisch analysiert. Zum Vergleich wurde auch eine technisch gewonnene frische Rohzuckerlösung untersucht.



Die Ergebnisse sind in Tabelle V angegeben.

Tabelle V

	Transmittanz (%)	pH-Wert	Ad/Ca(OH) <sub>2</sub>
Rohzuckerlösung unbehandelt, filtriert	4,5	4,5	--
Zuckerlösung aus Raffinerie (Sulfitation)	18,5	6,5	--
Zuckerlösung behandelt mit 0,05Gew.% S-2	19,5	7,0	1,2
Zuckerlösung behandelt mit 0,07Gew.% S-2	20,5	7,0	1,0
Zuckerlösung behandelt mit 0,1Gew.% S-2	22,5	7,0	0,7

Ferner wurden großtechnische Raffinationsversuche in einer Zuckerraffinerie durchgeführt.

Vergleichsbeispiel

In einer typischen mittelamerikanischen Zuckerraffinerie auf Rohrzuckerbasis wurde nach folgendem Verfahren gearbeitet. Die angegebenen Gew.-%-Werte beziehen sich auf eingesetzte Masse Zuckerrohr. Der durch Pressen/Extraktion erhaltene Rohzucker-saft (pH = 4,8) wurde mit 0,018 Gew.% Schwefeldioxid auf einen pH-Wert von 4,2 heruntergeschwefelt. Das Schwefeldioxid wurde durch Verbrennen von Schwefel erhalten. Der Rohzuckerlösung wurde Ca(OH)<sub>2</sub> (7-9°Be) zugesetzt, bis ein pH-Wert von 7,0 bis 7,5 erreicht war. Dazu wurden 0,094 Gew.% Ca(OH)<sub>2</sub> benötigt. Die Temperatur betrug 32 bis 36°C. Das Gemisch wurde durch indirekte Beheizung auf etwa 100°C erwärmt und unter leichtem

Rühren 40 min bei dieser Temperatur gehalten. Zur Verbesserung der Fällungsreaktionen wurde noch ein Polyacrylamid-Flockungsmittel (7,3 ppb) zugegeben. Nach einer Haltezeit von 40 min wurde das Gemisch filtriert, und der Filterkuchen wurde mit wenig heißem Wasser gewaschen. Das Filtrat (gereinigter Dünnsaft) wurde unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von 100°C aufkonzentriert. Der dabei anfallende Kristallzucker betrug 10,4 Gew.%. Der Anteil des nicht kristallisierbaren Materials (Melasse) am Gesamtfeststoffgehalt des gereinigten Dünnsafts betrug 3,9 Gew.%.

#### Beispiel 6

In derselben Raffinationsanlage und mit Zuckerrohr derselben Vegetationsperiode wie nach dem Vergleichsbeispiel wurde nach folgendem, erfindungsgemäßen Schema raffiniert:

Der durch Pressen/Extraktion erhaltene Rohzuckersaft (pH = 4,8) wurde mit einer Vormischung aus calciumhaltigem Halloysit (S-2) und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (7-9°Be) versetzt, bis ein pH-Wert von 7,0 bis 7,5 erreicht war. Bis zum Erreichen dieses pH-Wertes wurden 0,051 Gew.% Ca-Halloysit (bezogen auf Masse des verarbeiteten Zuckerrohrs) eingebracht. Die zugegebene Menge  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  entspricht 0,054 Gew.% ( $\text{Ad}/\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0,9$ ), beträgt also nur etwa die Hälfte der nach dem Vergleichsbeispiel verwendeten Menge. Die Temperatur betrug auch hier 32 bis 36°C. Das Gemisch wurde durch indirekte Beheizung auf etwa 100°C erwärmt und unter leichtem Rühren 40 min bei dieser Temperatur gehalten. Die bei der Fällung gebildete Flocke ließ sich einfach filtrieren, so daß keine zusätzlichen Fällungshilfsmittel notwendig waren. Der Filterkuchen wurde mit wenig heißem Wasser gewaschen, und die vereinigten Filtrate (pH = 6,8 bis 7,0) wurden unter vermindertem Druck bei einer Temperatur von 100°C aufkonzentriert. Die Ausbeute an Kristallzucker betrug 11,3 Gew.%, der Verlust in der Melasse betrug 3,3 Gew.%.

Die Ergebnisse sind in Tabelle VI angegeben.

Tabelle VI

	SO <sub>2</sub> (1)	Ca(OH) <sub>2</sub> (1)	Halloys. (1)	Farbe Zu.-Lsg (2)	Zu.-krist (3)	Ausbeute (4)
Vgl.-Bsp.	0,18	0,94	--	8,0	40,0	10,9
Bsp. 6	--	0,54	0,51	9,7	41,6	11,3

1) jeweils kg je Tonne Zuckerrohr

2) Kopke-Turbidimeter (Mod. 9591-K-10), (höhere Werte: hellere Lösung)

3) Visuell gegen Standard (höhere Werte: hellere Kristalle)

4) Gew.%, bezogen auf Zuckerrohr

### PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Reinigung des bei der Zuckerraffination anfallenden Rohsaftes durch Behandlung des Rohsaftes mit Calciumhydroxid, dadurch gekennzeichnet, daß man den Rohsaft mit einer Mischung aus Calciumhydroxid und einem Tonmineral, ausgewählt aus der Gruppe der Smektite und Kaoline, behandelt, wobei der Anteil des Calciumhydroxids in der Mischung weniger als 70 Gew.% beträgt, und das Tonmineral zusammen mit dem restlichen (adsorbierten) Calciumhydroxid und den gebildeten schwerlöslichen Calciumsalzen von dem gereinigten Dünnsaft abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Calciumhydroxid in der Mischung in einer Menge von etwa 10 bis 60 Gew.% verwendet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Tonmineral entweder vor, nach bzw. gleichzeitig mit dem Calciumhydroxid oder als Tonmineral/Calciumhydroxid-Mischung dem Rohsaft zusetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Tonmineral mit einer spezifischen Oberfläche von mindestens etwa 30 m<sup>2</sup>/g, vorzugsweise von etwa 50 bis 200 m<sup>2</sup>/g, und einer Kationenumtauschfähigkeit von mindestens etwa 20 mVal/100g, vorzugsweise von etwa 30 bis 100 mVal/100g, einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Bentonit, insbesondere Calciumbentonit und/oder säureaktivierten Bentonit als smektitisches Tonmineral

und/oder Halloysit bzw. säureaktivierten Halloysit als Mineral aus der Kaolingrouppe verwendet.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die abgetrennte Mischung aus Tonmineral, restlichem (adsorbiertem) Calciumhydroxid und schwerlöslichen Calciumsalzen als Düngemittel verwendet.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**